

# 地热水中氟含量的模型评价

张 为<sup>1,2</sup>, 周 丽<sup>1</sup>, 唐红峰<sup>1</sup>, 李和平<sup>1</sup>, 陈 柱<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州省贵阳市, 550002

2. 中科院大学, 北京, 100049

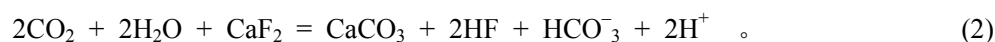
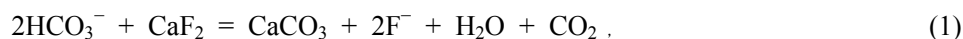
氟在自然界中分布广泛, 它对人体的健康起着至关重要的作用。地下水是人体氟摄入的主要来源。依据世界卫生组织建议的饮用水中氟的安全标准浓度 1.5 mg/L, 现在全球超过 20 个国家和地区的 2 亿人都遭受着氟过量摄入的危害<sup>[1]</sup>。

地下中的氟含量主要受其所在的地质环境的影响。岩浆岩、沉积岩、变质岩中含有大量的氟<sup>[2]</sup>。当地热水穿过或是保存在含水层中时, 它将溶解花岗岩、玄武岩、页岩等岩石中的萤石、云母、氟磷灰石等含氟矿物, 将氟释放到地下水中。含氟矿物的溶解过程受温度、地热水 pH、地热水的类型、含氟矿物的溶解度、以及水岩反应的时间等因素的影响<sup>[3-4]</sup>。研究<sup>[5]</sup>还发现, 地热水中溶解的 CO<sub>2</sub> 对氟的含量, 及其存在类型也有很大影响。萤石是自然中氟含量最高, 最难溶的一种矿物。一般认为地下水中氟含量受萤石溶解度的限制<sup>[1,6]</sup>。

我们分析和总结萤石的溶解度, 以及与地热水中与氟相关的离子的 Pitzer 模型参数, 建立了 Na-Ca-H-F-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 在 100℃, 1 bar 下的热力学模型。基于此模型, 我们评价了温度、溶液组分、CO<sub>2</sub> 分压、碳酸盐矿物含水层等因素对氟的浓度的影响。

模型研究表明, 萤石的溶解度随着温度的升高而增大。地热水中氟的含量在 NaHCO<sub>3</sub> 类型的水中最高。在含 HCO<sub>3</sub> 地热水中, 当达到反应平衡时, 部分 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 水解成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 水解生成的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 反应生成 CaCO<sub>3</sub> 沉淀, 促进萤石的溶解 (反应 (1))。地热水中氟的浓度随溶液组成的变化的顺序为 Na-HCO<sub>3</sub> > Na-(SO<sub>4</sub>)-Cl > Ca-(SO<sub>4</sub>)-Cl。在碳酸钙作为含水层的地区, 地热水中氟的含量低于非碳酸盐围岩地区。地热水中氟的物种类型受溶液 pH 的影响。在酸性条件下, 氟主要以 HF 络合物的形式的存在, 随着 pH 的增大, 自由 F 离子的比例增高。当 pH > 6 时, 90% 的氟都是以自由氟离子的形式存在。

CO<sub>2</sub> 分压的作用, 依据溶液组成和含水层围岩的性质不同而不同。在非 NaHCO<sub>3</sub> 类型地下水和非碳酸盐围岩地区, 溶解的 CO<sub>2</sub> 降低了溶液的 pH, 同时使地下水向 NaHCO<sub>3</sub> 类型转变, 促进萤石的溶解, 使地下水中氟的浓度升高 (反应 (2))。而在 NaHCO<sub>3</sub> 类型的地下水中, 溶解度的 CO<sub>2</sub> 促使反应 (1) 从右往左进行, 抑制了萤石的溶解。在碳酸钙围岩地区, 溶解度的 CO<sub>2</sub> 促进了 CaCO<sub>3</sub> 的溶解, 抑制了萤石的溶解, 降低了地下水中氟的浓度。



## 参考文献:

- [1] Edmunds W M, Smedley P. Fluoride in Natural Waters [M]. Essentials of Medical Geology. Springer Netherlands. 2013: 311-336.
- [2] Frencken J. Endemic fluorosis in developing countries: causes, effects and possible solutions [M]. TNO Institute for Preventive Health Care, 1992.
- [3] Apambire W B, Boyle D R, Michel F A. Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana [J]. Environmental Geology, 1997, 33: 13-24.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40903028); 中科院地球化学研究所 135 项目。

联系方式: 张为, E-mail: zhangwei2011@hotmail.com。

- [4] Jacks G, Bhattacharya P, Chaudhary V, et al. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 221-228.
- [5] Choi H S, Koh Y K, Bae D S, et al. Estimation of deep-reservoir temperature of CO<sub>2</sub>-rich springs in Kangwon district, South Korea [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2005, 141: 77-89.
- [6] Nordstrom D K, Ball J W, Donahoe R J, et al. Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 1727-1740.